

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-096298

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

| | |
|-------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | C02F 9/00 |
| | C02F 1/32 |
| | C02F 1/64 |
| | C02F 1/78 |
| | C02F 3/04 |
| | C02F 3/08 |
| | C02F 3/12 |
| | C02F 3/34 |
| | G03C 5/00 |
| | // C02F 1/52 |

(21)Application number : 03-260051

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1991

(72)Inventor : MIYAZAKI HIDEO
TAKAHASHI ATSUKO
OHARA YOSHIYA

(54) TREATMENT OF WASTE PHOTOGRAPHIC SOLUTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To efficiently make a waste photographic solution with high salt concn. harmless by performing decomposition treatment due to ozone and ultraviolet rays after biological oxidizing treatment using a biota containing marine bacteria.

CONSTITUTION: In order to treat a waste photographic solution, a treatment process due to ozone and ultraviolet rays is performed after a biological oxidizing treatment process using a biota containing marine bacteria. Thereafter, an iron ion is insolubilized at pH 5 or more to be removed and, thereafter, biological oxidizing treatment is performed. By this method, the waste photographic processing solution containing both of a biodegradable material and a material inferior to biodegradability such as a chelating agent inclusive of EDTA can be stably and economically treated with high treatment efficiency without generating harmful gas or tar.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-96298

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------|--------|
| C 0 2 F | 9/00 | A | 6647-4D | |
| | 1/32 | | 9262-4D | |
| | 1/64 | Z | 7158-4D | |
| | 1/78 | | 9045-4D | |
| | 3/04 | | 6647-4D | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-260051

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宮崎 英男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 高橋 敦子

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 大原 佳也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 写真廃液の処理方法

(57)【要約】

【目的】高い塩濃度である写真廃液を効率よく、無害化する。

【構成】海洋性微生物を含む生物相を用いた生物酸化処理後に、オゾンおよび紫外光による分解処理を行う写真廃液の処理方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の（Ａ）、（Ｂ）の処理工程を順次行なうことを特徴とする写真廃液の処理方法。

（Ａ）海洋性微生物を含む生物相を用いた生物酸化処理工程

（Ｂ）オゾンおよび紫外光による処理工程

【請求項2】 工程（Ｂ）の処理後に工程（Ｃ）としてpH5以上で鉄イオンを不溶化し除去することを特徴とする請求項1記載の写真廃液の処理方法。

【請求項3】 工程（Ａ）～（Ｃ）の処理後に更に工程（Ｄ）として生物酸化処理を行うことを特徴とする請求項2記載の写真廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理廃液の公害負荷を低減する処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】黒白およびカラーのハロゲン化銀写真感光材料の処理によって生じる写真処理廃液は通常、有価金属である銀の回収の目的から感光材料から溶出した銀イオンを多く含むもの（含銀系）とそれ以外のもの（非含銀系）とに分類して回収され、含銀系からは廃液処理業者によって銀が回収される。一般に定着処理およびカラー感光材料処理における漂白処理・一浴漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系のいずれかにそれぞれ分類される。

【0003】従来、これらの写真処理廃液のCOD（化学的酸素要求量）等の公害負荷を低減する処理方法としては、活性汚泥法（例えば特公昭55-49559号及び特公昭51-12943号等）、電解酸化法（特開昭48-84462号、同49-119458号、特公昭53-43478号、特開昭49-119457号等）、イオン交換法（特公昭51-37704号、特公昭53-383号、特公昭53-43271号等）、逆浸透法（特開昭50-22463号）、化学的処理法

（特開昭50-30361号、特開昭53-12152号、特開昭56-124485号、特公昭57-37396号、特開昭61-241746号等）等が知られているがそれぞれの処理だけでは未だ十分でなかった。

【0004】例えば活性汚泥法では運転経費は安くすむもののEDTAなどのキレート剤のような難分解性物質は処理されずにそのまま放出される問題点を有する。また、高い塩濃度の廃液は通常希釈の必要があり、処理装置も大きくなるという欠点がある。一方、電解酸化法では被酸化生物質を多量に含む場合には、大量の電力を必要とし、従って運転経費は高くなり、また低級イオウ化

2

合物を含む廃液などで高分子化しやすい物質を含む廃液が電極を汚染するなどの問題点を有していた。また、イオン交換法や逆浸透法のように樹脂や膜を使う場合には高分子化しやすい物質などの吸着やよごれで頻繁に交換が必要となり運転経費が高くなりやすい。処理するための薬品を化学量論的に使用する化学的処理方法においては効率よく分解処理するためには高価な触媒を使用したり、薬品を多量に使用しなければならず運転経費は特に高いものになってしまうという問題点を有していた。化学的酸化法の中でも紫外線照射を併用したオゾン酸化法は、紫外線照射によってオゾン酸化分解反応を促進させた方法であるが、この場合も紫外線とオゾンの発生のための電力を考えると決して経済的な方法とは言えない。このため、生物処理を前後に組合せた方法（Environ Prog Vol. 4, No. 4, 252-258 (1985)）も提案されているが、この文献は一般の活性汚泥を用いており、高度な処理ができなかったと述べている。この方法を写真廃液に適用した場合生物処理に対して塩濃度が高く希釈を必要とするため、オゾン酸化の効率が低下し、処理装置が大きくなってしまいうという欠点も有していた。

【0005】また環境的に有害である鉄イオンは環境基準で排出濃度が10ppm以下（河川、下水道共に）と厳しく規制されており、鉄イオンの除去も厳密に行わねばならない。写真廃液に含まれるようなキレート剤により可溶化された鉄イオンを除くには一般に大過剰のカルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオンを用い、キレート剤の配位金属をアルカリ土類金属でおきかえて、アルカリ性として不溶性の水酸化鉄として沈澱させるのが常法とされている。ところが写真廃液にはアルカリ土類金属イオンと難溶性の塩を形成する硫酸イオンや炭酸イオン等の陰イオンや空気酸化を受けることによって硫酸イオンを生成する亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン等が含まれるため、これらとの間に生じる塩がスラッジとして生成し、目的とする鉄の化合物以外に大量の産業廃棄物を新たに生じることになってしまうという問題点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の問題点を効果的に解決する新たな処理方法を提供することを目的としている。

【0007】すなわち本発明の第1の目的は、廃液の水質および大気の両面にわたって環境汚染のない有効な無害化手段を確立することにある。

【0008】本発明の第2の目的は生分解性のある素材とEDTAを始めとするキレート剤の如き生分解性の乏しい素材の双方を含有する写真処理廃液において、有効な無害化手段を提供することにある。

【0009】本発明の第3の目的は高い塩濃度の廃液の生物酸化処理において、希釈を最小限に抑え効率良く低

(3)

3

コストで処理する手段を提供することにある。

【0010】本発明の第4の目的はキレート剤によって可溶化された鉄イオンを含有する廃液から効率良く鉄イオンを除去する手段を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々の検討を行った結果、以下の組み合わせ手段を用いることにより、本発明の目的が効果的に達成できることを見出した。すなわち、次の(A)、(B)の処理工程を順次行なうことを特徴とする写真廃液の処理方法。

(A) 海洋性微生物を含む生物相を用いた生物酸化処理工程

(B) オゾンおよび紫外光による処理工程

【0012】本発明について、詳細に説明する。本発明の方法に用いられる写真処理廃液としては、ハロゲン化銀写真感光材料を現像処理したときに生じる処理液である。ここでいうハロゲン化銀感光材料としてはカラー感光材料と黒白感光材料がある。例えばカラー感光材料としてはカラーペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用ネガもしくはポジフィルム、直接ポジカラー感光材料などを挙げることができ、黒白感光材料としては、Xレイフィルム、印刷用感光材料、マイクロフィルム、撮影用黒白フィルムなどを挙げることができる。

【0013】通常、これらの処理によって排出される使用済処理廃液は、有価金属である銀の回収の目的からハロゲン化銀写真感光材料から処理液中に溶出した銀イオンを多く含むもの(含銀系)とそれ以外のもの(非含銀系)とに分類されて回収される。一般に黒白現像における定着処理やカラー現像における漂白処理、定着処理及び漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、カラー現像及び黒白現像における現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。カラー現像及び黒白現像における水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は、含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系にそれぞれ分類され、含銀系の廃液に銀回収処理を施したものは銀回収系廃液、非含銀系の廃液は現像系廃液として扱われる。本発明においてはこれら銀回収系廃液、現像系廃液あるいはこれらの混合廃液のいずれについても適用することができる。

【0014】各工程では次のように無害化が行なわれる。

(A) 生物が容易に分解し得る廃液中の化合物(易分解性化合物)が分解される。

(B) 前記(A)で処理して残ったキレート剤などの難分解性化合物をオゾンおよび紫外光で処理することにより完全に分解、あるいは易分解性化合物まで半分分解される。キレート剤等が分解されれば廃液中の鉄分のかなりの部分は沈降除去されるが、より高度に鉄塩を除去する場合は、工程(C)すなわち(B)で処理したものを

4

アルカリ性にするにより鉄塩を不溶化することで除去できる。また、特に高濃度の廃液を用いた場合には更なる生物酸化処理(D)により廃出レベルを下げるができる。

【0015】また工程(B)のオゾンおよび紫外光による処理では易分解性化合物が多少なりとも生成してくるので工程(C)の後に通常よく用いられる活性汚泥法による生物酸化処理(D)を組み合わせることが好ましい。また更に高度な処理とするために活性炭吸着、更なるオゾン処理などと組み合わせることもできる。次に各工程について説明する。

【0016】(A)工程A:銀回収系廃液、現像易廃液又はこれらの任意の比率で混合した廃液を生物酸化処理を行なう。本発明においては *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Micrococcus* 等の海洋細菌を含む生物相を用いて処理を行なうことで、塩濃度への耐性が強まり、20%までの高塩濃度下、好ましくは8~15%までの高塩濃度下において安定して運転を行なうことができる。一般の下水処理場等で使用される *Pseudomonas* 属、*Zoogloea* 属等の微生物を含んだ生物相を用いる場合、このような高塩濃度では安定に処理ができず、生物相安定化のために廃液中の無機塩類の濃度が3%以下になるように希釈して処理を行なう必要があり、希釈してしまうと、工程Bの処理が有効に行えなくなってしまう。

【0017】これら海洋細菌を含んだ生物相は海泥、海砂、海水魚分類養殖水槽壁面やその浄水装置等から採取することができる。

【0018】また、廃液中にリン分が不足する場合、リンとしてCOD値の0.5%から3%含むようにリン酸塩(例えば、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2HPO_4)を添加してから処理を行なうと生物相が安定し、好ましい。処理中にチオ硫酸塩、亜硫酸塩などの低級イオウ化合物の酸化により生成する硫酸を中和する目的からアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等)を添加して、pHが下がりすぎないように中性付近に保つことが生物相を健全に保つために好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5であり、5.8から7.5が特に好ましい。

【0019】また本発明における生物酸化処理の方法としては、活性汚泥法、ラグーン法、散水濾床法、回転円板法等が挙げられるが、好氣的に曝気あるいは空気や酸素に接触させる方法ならば何でも使える。これらの生物処理のより具体的方法については「廃水処理プロセス、設計理論と実験法」W. W. エッケンフェルダー、D. L. フォード著、松井三郎訳 技報堂出版および「生物学的水処理技術と装置」、化学工学協会編、培風館に記載されている。

【0020】また海洋細菌を用いた処理法、生物相の馴養法については衛生工学論文集第27巻 P183 (1991) および「河口・沿岸域の生態学とエコテクノロ

50

(4)

5

ジー」栗原 康編著、東海大学出版会 P 2 5 9 に記載されている。

【0021】この生物による酸化処理を行なう行程で生分解性のある素材が有効に分解され、80%以上のCOD値の低減がはかれる。これにより続くオゾンおよび紫外光による処理工程(B)の負荷を低減し、消費電力を抑えることができる。

【0022】(B)工程B:生物酸化処理工程(A)を経た処理水は、次にオゾンおよび紫外光による処理を行なう。紫外光を効率良く透過する容器に処理水を導びき入れオゾンを容器底部に設けたガラスボールフィルター(気孔径40~50 μ m)を通して送気する。オゾンの供給量はCOD値に対し0.5当量以上、好ましくは1当量以上が望ましい。

【0023】本発明にどんなタイプのオゾン発生機をも使用できる。オゾンを発生させるには無声放電を行わせたり、コロナ放電を利用したりあるいは電解反応を利用するなどの方法が挙げられ、無声放電を利用する方法が好ましい。無声放電は2つの電極の間に誘電体を介して交流高電圧をかけたとき、その間隙に起る放電現象を指すもので、放電の際にその空間に介在する酸素の一部がオゾンに変化する。誘電体は普通ガラスを用い、空間々隙は数mm、電圧は交流50~500サイクル数千ボルトから場合によっては2万ボルトぐらいまでが使われる。

【0024】オゾン発生装置は、平板型の相対する電極群からなるものや、筒状のオゾン発生管を縦型又は横型に配置したものなどがあるが本発明には、そのいずれも使用できる。また原料は酸素、空気いずれでもよいが本発明においては空気を使用する方が安価である。

【0025】このオゾン送気と同時に紫外光を照射する。紫外光は容器底部または内部または周囲に設置した水銀ランプ等の光源より照射される。水銀ランプはランプ内部の水銀蒸気圧により低圧、高圧、超高圧に分類される。本発明の目的にはどの型のものでも使用できるが、そのランプの電力数は5Wから600Wが好ましく、中でも20Wから500Wがより好ましい。オゾンおよび紫外光による処理時間は、COD値と廃液成分の分解性によって異なるが易分解性のもので2~3ppbのCOD値のものなら2~3分、2~3ppm程度なら2時間程度が必要である。

【0026】上記のオゾンおよび紫外光による処理については水処理技術第32巻1号P3(1991)、工業用水第349号P15(1987)、ACS Symp. Ser. (Am. Chem. Soc.) 第259号P195(1984)などに記載されている。

【0027】(C)工程C:工程Bを経た廃液のpHは、成分の酸化にともない原廃液より低下し、多くの場合強酸性となっている。この工程では、工程Bを終えた処理水にアルカリを添加してpHを5以上好ましくは8以上にする。この操作により鉄イオンは水酸化鉄の沈澱

6

となる。工程Bにおいて、鉄イオンと錯体を形成していたキレート剤が分解されているので、添加するアルカリとしては、カルシウム、バリウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物ばかりでなく、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩、重炭酸塩を使用することができる。ここでアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩、重炭酸塩を使用すると廃液中の陰イオンとの間に難溶性の塩を生じることがなく、生成する固体廃棄物の量を減らすことができ好ましい。攪拌後生じた沈澱を沈降させ、濾過分離を行なう。この際沈降分離を促進するために、高分子凝集剤を用いてもよい。また、工程Bにおいて生じた沈澱を本工程において生じる沈澱とともに濾過分離を行なってもよい。

【0028】また本発明で用いることができる高分子凝集剤としてはアニオン、ノニオン、カチオンの電荷をもつものがある。これらは反対イオンに帯電する水中の懸濁粒子の表面電荷を中和し個々の粒子を不安定化させて凝結現象を促進する。次いで活性官能基により粒子への吸着が起こり粒子間の架橋効果によって懸濁粒子の凝集への進み、さらに巨大なフロックの形成を促進する。高分子凝集剤の材質としてはアクリルアミドやアクリル酸を共重合したものが汎用され、例えばDIC-A500(商品名・大日本インキ社製)等を用いることができる。

【0029】本発明の処理法は、生物処理後にオゾンおよび紫外光による処理を行なうことでCOD値を有効に低減することができる。この効果は、オゾンおよび紫外光による処理後に生物処理を行なったのでは得られない効果である。

【0030】また本発明におけるオゾンおよび紫外光による処理では、先に生物処理を行なうことで有毒ガスの発生を防止することができ、また紫外光が照射される器壁のタール汚染を防止することができる。これは、生物処理を行うことでチオ硫酸イオンが硫酸イオンにまで酸化されるため、硫化水素発生を防止しており、また現像主薬のような芳香族化合物を分解するため高分子化を防止しているためと考えられる。

【0031】また、本発明では生物酸化処理に海洋性微生物を含む生物相を用いた結果一般の下水処理場で用いられている活性汚泥等ではとても不可能な無機塩濃度が10%を超える写真廃液を殆ど無希釈で効率良く処理することができた。それにより、次工程のオゾンおよび紫外光による分解反応をより効率良く進ませること、および反応槽の容量を小さく設計することが可能になった。

【0032】またEDTAを始めとするキレート剤のように生分解性の乏しい素材は生物処理では殆ど処理されないが、次のオゾンおよび紫外光による処理において有効に処理される。これもオゾンおよび紫外光による処理を施してから生物処理を行なっても得られない驚くべき効果であった。

(5)

7

【0033】以上のように本発明の処理法は低コストである生物処理と分解能力の高いオゾンおよび紫外光による処理の長所を有効に組み合わせた方法であり、電力消費によるコストアップを最小限とし、またオゾンおよび紫外光による処理工程でのガス発生、タール発生の原因である物質を前段階の生物処理で分解してしまうものである。これにより最小のコストで清澄な処理液を得ることができるものである。

【0034】本発明に適用される写真処理廃液は、写真処理液成分を主成分としているが、写真処理廃液には、写真処理液に添加されている素材のほか写真処理過程で生成した現像主薬の酸化体、硫酸塩、ハライドなどの反応生成物や、感光材料から溶け出した微量のゼラチン、界面活性剤などの成分が含まれている。

【0035】写真処理液にはカラー処理液、黒白処理液、製版作業に伴う減液液、現像処理タンク洗浄液などがあり、黒白現像液、カラー現像液、定着液、漂白液、漂白定着液、画像安定化液などが挙げられる。

【0036】カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラー現像主薬を主成分として含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリンである。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。該芳香族第一級アミン現像主薬の含有量は現像液1リットル当たり約0.5g~約10gの範囲である。

【0037】また黒白現像液中には、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びその硫酸塩、ヒドロキノン及びそのスルホン酸塩などが含まれている。

【0038】カラー及び黒白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は現像液1リットル当たり0g~5gである。

【0039】カラー及び黒白現像液中には、保恒剤として種々のヒドロキシルアミン類を含んでいる。ヒドロキシルアミン類は置換又は無置換いずれも用いられる。置換体としてはヒドロキシアミン類の窒素原子が低級アルキル基によって置換されているもの、とくに2個のアルキル基(例えば炭素数1~3)によって置換されたN,N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミン類が挙げられる。またN,N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組

8

合せも用いられる。ヒドロキシルアミン類の含有量は現像液1リットル当たり0~5gである。

【0040】カラー及び黒白現像液は、pH9~12である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響(カブリなど)がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用いられる。該緩衝剤の現像液への添加量は通常現像液1リットル当たり0.1モル~1モルである。

【0041】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、或いは現像液の安定性向上のために各種キレート剤が添加される。その代表例としてニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ-N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、トランスシクロヘキサジアン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸等を挙げることができる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用されることもある。

【0042】現像液は、各種の現像促進剤を含有する。現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、チオン型化合物、イミダゾール類等である。

【0043】多くのカラーペーパー用カラー現像液は、上記のカラー現像主薬、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩、炭酸塩、硬水軟化剤などと共にシルキレングリコール類やベンジルアルコール類を含んでいる。一方カラーネガ用現像液、カラーポジ用現像液、一部のカラーペーパー用現像液は、これらのアルコール類を含んでいない。

【0044】また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。その他、無機カブリ防止剤としてNaClやKClなどの塩素イオンを与える化合物を含

(6)

9

有していることがある。また各種有機カブリ防止剤を含有していることも多い。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有してよい。これらのカブリ防止剤の含有量は現像液1リットル当たり0.010g～2gである。これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料中から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。特に本発明において上記したような臭素イオンや塩素イオン等の総ハロゲンイオン濃度が混合液1リットル当たり1ミリモル以上であるような廃液においても有効に処理することができる。特に臭素イオン濃度が混合液1リットル当たり1ミリモル以上の場合に有効である。

【0045】また、現像液中には、アルキルホスホン酸、アリールホスホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を含有している。

【0046】黑白写真処理においては、現像処理の後に定着処理が行なわれる。カラー写真処理においては、現像処理と定着処理の間に通常漂白処理が行なわれ、漂白処理は定着処理と同時に漂白定着（ブリックス）で行なわれることもある。漂白液には、酸化剤として鉄(III)又はCo(III)のEDTA、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸塩、ホスホノカルボン酸塩のほか過硫酸塩、キノロン類などが含まれている。そのほか、臭化アルカリ、臭化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤、硼酸塩類、炭酸塩類、硝酸塩類を適宜含有する場合もある。定着液や漂白定着液には通常チオ硫酸塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩）、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム又はカリ明ばん亜硫酸塩などを含有している。

【0047】ハロゲン化銀写真感光材料の処理においては、定着処理あるいは漂白定着処理行なった後、水洗及び／又は安定処理を行なうことが一般的である。水洗処理においては、その処理槽にバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じることがある。このような問題の解決策として、水洗水に特開昭61-131632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンズトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもある。

【0048】このような水性水による水洗処理に続いて、あるいは水洗処理の代わりに安定浴による安定化処理が行なわれることもある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この

10

安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0049】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【用いた廃液の説明】市販の撮影済み多層カラーネガフィルム、フジカラーSUPER HG（以下、SHG-）100、SHG-200、SHG-400、SHG-1600、REALA（以上商品名、富士写真フィルム社製）、コガカラーGOLD（以下、GOLD-）100、GOLD-200、GOLD-400、GOLD-1600、エクター25、エクター125、エクター1000（以上商品名、イーストマンコダック社製）、コニカカラーGX（以下、GX-）100、GX-200、GX-400、GX-3200、コニカカラーGXII（以下、GXII-）100、GX-100M（以上商品名、コニカ社製）をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラボ用のフィルムプロセッサF P 900 A L（商品名、富士写真フィルム社製）で処理液としてカラーネガ用現像処理剤CN-16Q（商品名、富士写真フィルム社製）を用いて処理した。このときの現像浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーネガ現像系廃液とし、漂白浴および定着浴のオーバーフロー液をカラーネガ漂白・定着系廃液とした。また市販のカラーペーパー（フジカラーペーパーSUPER FA、富士写真フィルム社製）にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フジミニラボチャンピオンFA-170のプリンタープロセッサPP1800B（商品名、富士写真フィルム社製）で処理としてカラーペーパー用処理剤CP-43FA（商品名、富士写真フィルム社製）を用いて処理した。このときの現像浴のオーバーフロー液をカラーペーパー現像系廃液とし、漂白定着浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーペーパー漂白定着系廃液とした。カラーネガ現像系廃液およびカラーペーパー現像系廃液を1:1に混合したものをカラー現像系廃液とし、カラーネガ漂白・定着系廃液およびカラーペーパー漂白・定着系廃液を1:1に混合したものをカラー漂白・定着系廃液とした。

【0050】市販の撮影済み黑白ネガフィルム ネオパンSS、ネオパン400PRESTO、ネオパン1600SUPER PRESTO（以上商品名、富士写真フィルム社製）をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次現像液フジドールと定着液フジフィックス（以上商品名、富士写真フィルム社製）を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと、市販の黑白ペーパー（フジプロWP富士写真フィルム社製）にネガからプリント焼き付けを行って現像液コレクトールと定着液フジフィックス（以上商品名、富士写真フィルム社製）を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと医療用Xレイ感材、MI-SF

(7)

11

およびMI-SFII（以上商品名、富士写真フイルム社製）を現像液RD-3と定着液Fuji-F（以上商品名、富士写真フイルム社製）で処理したときの廃液をそれぞれ10リットルずつおよび印刷用感材システム富士GRADEXシリーズの現像液GR-D1と定着液GR-F1（以上商品名、富士写真フイルム社製）の廃液をそれぞれ10リットルずつを現像液、定着液に分けて混合し、それぞれ30リットルとしてこれを黒白現像系廃液および黒白定着系廃液とした。

【0051】カラー現像系廃液および黒白現像系廃液を1:1で混合し、現像系廃液とした。また、カラー漂白・定着系廃液および黒白定着系廃液を1:1で混合し、銀回収処理を施したものを銀回収系廃液とした。本実施例においてはこの現像系廃液と銀回収系廃液を1:1で混合した処理液を用いた。

【0052】上記混合液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、またこの混合液には現像主薬として混合液1リットルあたり0.084モルのヒドロキノン、0.01モルのN-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン、0.015モルの2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリンが含まれており、また低級イオウ化合物として混合液1リットルあたり0.31モルのチオ硫酸イオン、0.12モルの亜硫酸イオンが含まれ、キレート剤として混合液1リットルあたり9.9ミリモルのEDTAを含んでいた。また臭化物イオンが混合液1リットルあたり0.047モル、塩化物イオンが混合液1リットルあたり0.004モル含まれていた。また混合液に含まれる無機塩類の濃度は12%であった。また鉄イオンの濃度は560ppmであった。

【0053】実施例1

海水魚介類水槽の浄化装置内の浸漬ろ床から剥離した生物膜を植種し、5リットルの処理槽を用い平均滞留時間を10日毎に20日、10日、3日、1日と順次短かくして、活性汚泥法により廃液を汚泥の馴養を行ないながら連続処理を行なった。この間、リンをリン酸水素ニカリウムの形でCOD値の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。曝気槽にはpHコントローラー（東京理化製）を設け、硫酸または水酸化ナトリウムの添加により槽内のpHを7.5±0.1に保った。またDOを0.1mg/リットル～3mg/リットルに保つよう、ガラスボールフィルター（木下理化製）を通じてエアコンプレッサーから空気を送り込んだ。平均滞留時間1日での運転を開始してから1ヶ月後の活性汚泥はMLSS40000ppmであり、そのとき含有生物を固定したところ、Alcaligenesが検出された。このようにして馴養した活性汚泥を用い以下の処理を行なった。前記混合廃液にリンをリン酸水素ニカリウムの形

12

でCOD値（45000ppm）の3%に相当する量を添加した。更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この廃液を上記Alcaligenes属を含む活性汚泥（MLSS（活性汚泥浮遊物）40000ppm）にて平均滞留時間を2日として連続処理を行なった。生成する硫酸を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、曝気槽内をpH6.6以下にならないように保った。以上の連続生成物処理において、定常状態になった後の処理液を工程

（A）の処理水1とした。この処理水から浮遊物を濾過して除いた濾液を中心部に450W高圧水銀灯（UM-452型、安定器としてUM-453BA型使用、ウシオ製）が設置された容量2リットルの光化学反応用石英セルに1リットル分注、セル上部より差し込まれた2個のボールフィルター（孔径グレード2G、25mmφ、木下理化工業製）付ガラス管からオゾン発生装置（FM-300N、ニッコー金属製）で発生させたオゾンを全量でCOD値の0.5当量以上になるように100mg/hrの速度で通気しながら紫外光を照射し処理を行なった（以上、工程（B））。その後、処理水に水酸化ナトリウムを処理水のpHが6になるまで加え、15分攪拌した後、凝集剤DIC-A-500（商品名 大日本インキ社製）の0.1%溶液を処理水の体積に対し0.2%加え30分攪拌してから濾過操作を行なった（以上、工程（C））。

【0054】以上の処理において工程（A）の処理水1、工程（B）のオゾン通気時間を変えたものおよび工程（C）のアルカリ添加後のpHを変えて鉄除去を行なった処理水（処理水2から処理水5）の分析結果および工程（B）における硫化水素ガス発生、反応容器壁の汚染の有無を表1のNo.1からNo.5に示す。

【0055】比較例1

実施例1の処理水1に工程Cの処理を行ない、得られた処理水を処理水6とする。

【0056】実施例1で用いた廃液を実施例1の工程（B）と同一の操作により得られた処理水について、リンをリン酸水素ニカリウムの形でCOD値（14000ppm）の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。さらに10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて曝気槽内をpH7とした。この液を実施例1で用いた活性汚泥（MLSS40000ppm）にて平均滞留時間を2日として連続生物酸化処理を行なった。即ち、本発明の処理工程とは反対にオゾンおよび紫外光による処理を行なってから生物酸化処理を行なった。これにより得られた処理水を処理水7とする。

【0057】処理水6および処理水7の分析結果および処理水7を得た時の工程（B）における硫化水素ガス発生、反応容器壁の汚染の有無を表1のNo.6およびNo.7に示す。

(8)

13

【0058】比較例2

実施例1の(A)工程で得られた処理水1について紫外光照射なしで工程(B)の操作を行なったものおよびオゾン通気なしで工程(B)の操作を行なったものに工程(C)の鉄除去操作を施して得られた処理水をそれぞれ処理水8および処理水9とし、それらの分析結果および工程(B)における硫化水素ガス発生、反応容器壁の汚染の有無を表1のNo. 8およびNo. 9に示す。

【0059】比較例3

14

実施例1の(A)工程で下水処理で使用する汚泥(Pseudomonas属、Zoogloea属を含んでいる)を用いて処理し、(B)工程は実施例1と同一の操作を行なった。この時、(A)工程では微生物のフロックの壊体があった。この一連の操作で得られた処理水を処理水10とし、その分析結果と工程(B)における硫化水素ガスと反応容器壁の汚染の有無を表1のNo. 10に示す。

【0060】

【表1】

(9)

15

16

表1

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 処 理 水 | 処理水1 | 処理水2 | 処理水3 | 処理水4 | 処理水5 | 処理水6 | 処理水7 | 処理水8 | 処理水9 | 処理水10 |
| 処 理 工 程 | A | A B | A B C | A B C | A B C | A C | B A | A B(紫外光線) C | A B(オゾン線) C | A(通常の活性汚泥) B |
| 工程(B)バツ／紫外光処理時間 | — | 11 | 11 | 16 | 11 | — | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 工程(C)鉄除去時pH | — | — | 8 | 8 | 4 | 8 | — | 8 | 8 | — |
| 処理後COD (ppm) | 8000 (82) | 2950 (93) | 2950 (93) | 2000 (96) | 2350 (93) | 8000 (82) | 6400 (86) | 6000 (87) | 7950 (82) | 22,000 (51) |
| ・(除去率%) | 9.5 (4) | <0.1 (>99) | <0.1 (>99) | <0.1 (>99) | <0.1 (>99) | 9.5 (4) | 3.2 (68) | 7.9 (20) | 9.5 (4) | 7.9 (20) |
| EDTA (ミリモル/リットル) | 550 (2) | 260 (54) | <10 (>98) | <10 (>98) | 190 (66) | 430 (23) | 370 (34) | 400 (29) | 550 (2) | 550 (2) |
| 鉄イオン (ppm) | — | なし | なし | なし | なし | — | あり | なし | なし | あり |
| (除去率%) | — | なし | なし | なし | なし | — | あり | なし | なし | あり |
| 工程(B)におけるH ₂ Sガス発生 | — | なし | なし | なし | なし | — | あり | なし | なし | あり |
| 工程(B)における器壁汚染 | — | なし | なし | なし | なし | — | あり | なし | なし | あり |
| 備 考 | 比較例 | 本発明 | 本発明 | 本発明 | 本発明 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |

【0061】表1から本発明の処理 No. 2～5によりCOD値3000ppm以下、EDTA0.1ミリモル以下にすることができ、特に処理 No. 3、4では鉄イオン濃度10ppm以下と公害負荷が小さい処理水が得られまた硫化水素ガスが発生することがなく反応容器壁の汚

染もない良好な処理ができることが明らかである。

【0062】比較例4

実施例1で用いた廃液に実施例1の工程(B)と、工程(C)と同一の処理を行ない得られた処理水のCODは24000であり、pH8における鉄イオンの除去率は

(10)

17

75%と本発明に比べ著しく劣っていた。

【0063】実施例2

実施例1で得られた処理水3を水道水で10倍に希釈し、Pseudomonas属、Zoogloea属を含む活性汚泥を用い、連続法で滞留時間1日の条件で活性汚泥処理を行なった。2週間たって定常状態になった時点での処理水のCODは61ppm、BOD₅は5ppm以下、鉄は1ppm以下と非常に良好な処理水が得られた（工程（D））。

【0064】実施例3

実施例1で得られた処理水3を、実施例1で用いた海洋性微生物を含む活性汚泥を用い、連続法で滞留時間1日の条件で活性汚泥処理を行なった。2週間たって定常状態になった時点での処理水のCODは420ppm、BOD₅は15ppm以下、鉄は10ppm以下と非常に

18

良好な処理水が得られた。このように工程（D）にも海洋性微生物を含む生物相を用いることで全工程廃液を希釈することなく処理できた。

【0065】実施例4

工程（C）まで処理した処理水3と実施例3で工程（D）まで処理した処理水を、粒状活性炭TYPE SGL（東洋カルゴン社製）をカラムにつめたものを流したところ得られた処理水のCODはそれぞれ1300ppm、180ppmと良好な処理水が得られた。

10 【0066】

【発明の効果】本発明の処理方法を用いると、生分解性のある素材とEDTAを始めとするキレート剤等の生分解性の乏しい素材の双方を含有する写真処理廃液を、有害ガスやタールを発生させることなく安定にかつ高処理率で経済的に処理することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 2 F 3/08

A 6647-4D

3/12

V 9153-4D

3/34

Z 7158-4D

G 0 3 C 5/00

A 8910-2H

// C 0 2 F 1/52

K 7824-4D